

STABILIZED AGRICULTURAL CHEMICAL DUST COMPOSITION

Patent number: JP56164104
Publication date: 1981-12-17
Inventor: KANEKO MASARU; others: 02
Applicant: KUMIAI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: A01N55/00
- european:
Application number: JP19800067384 19800521
Priority number(s):

Abstract of JP56164104

PURPOSE: An agricultural chemical dust composition that is made by adding, as a stabilizer, an iron salt to a mixed dust preparation composed of iron methanearsonate and a carbamate, thus preventing the carbamate in the dust preparation from being decomposed and showing high stability for a long period of time.

CONSTITUTION: Iron methanearsonate, which is used as a mixed dust or granules for rice fields because of its high controlling activity against sheath blight and high economic efficiency, and a carbamate such as 1-naphthyl-N-methyl carbamate or 3-tolyl-N-methyl carbamate, which is used to control green rice hoppers and plant hoppers, are combined to produce a preparation for simultaneously controlling them wherein an iron salt is added to the preparation by 0.5-5wt% based on the total weight of the composition as a stabilizer to inhibit the decomposition of the carbamate. An example of the iron salt is ferrous sulfate, ferric phosphate or ferric oxalate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—164104

⑪ Int. Cl.³

A 01 N 55/00

//(A 01 N 55/00
47/10)

識別記号

庁内整理番号

7731—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 安定化された粉状農薬組成物

清水市北脇215番地

⑮ 特 願 昭55—67384

⑯ 発 明 者 鎌田裕

⑰ 出 願 昭55(1980)5月21日

清水市北脇88番地の5

⑱ 発 明 者 金子勝

⑰ 出 願 人 クミアイ化学工業株式会社

清水市北脇88番地の27

東京都台東区池之端1丁目4番
26号

⑱ 発 明 者 小池好智

明 細 書

1. 発明の名称

安定化された粉状農薬組成物

2. 特許請求の範囲

メタンアルソン酸鉄塩とカーバメート系化合物及び鉄塩を含むことを特徴とする粉状農薬組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、安定なメタンアルソン酸鉄塩及びカーバメート系化合物を含有する粉剤、粉粒剤等の粉状農薬組成物に関するものである。

農薬の生産性向上は着々と進みつつあるが、その一環として各種混合剤を使用することがしばしば行なわれている。この混合剤は、例えば稲栽培では紋枯病といもち病とを防除目的とする殺菌剤同志のものであつたり、紋枯病、ツマグロヨコバイ及びウンカ類を同時に防除することを目的とした殺菌剤及び殺虫剤の混合であつたりする。現在多量の有機合成農薬の開発に伴

つて、混合剤の種類は膨大なものになつている。

従来よりメタンアルソン酸鉄塩は、その優れた紋枯病防除効力及び経済性より、水稻用混合粉剤及び粉粒剤の主要な基剤の一つとして用いられている。また、ツマグロヨコバイ及びウンカ類の防除剤としてカーバメート系化合物が多数使われている。従つて、稲栽培では、紋枯病、ツマグロヨコバイ及びウンカ類の同時防除剤としてメタンアルソン酸鉄塩とカーバメート系化合物との組合せた薬剤が多年使用されているところである。

しかし、カーバメート系化合物は、農薬粉剤及び粉粒剤の粉状形態とした場合、経時的な分解が見られる。その改善の為に安定剤が提案されているもののまだ十分とは云い難い。また、カーバメート系化合物はメタンアルソン酸鉄塩と配合することにより、よりいつそう経時的な分解が大きくなる傾向を有する。

近年、農薬の流通面の改善等から農薬の有効年限を延長させることを目的とした研究が行わ

れている。この有効年限を延長させることは、例えば従来2年であつたものを3年以上に引延すものであり、その成果には計り知れないものがある。この一端を述べれば、農薬使用者が防除を目的に購入したものを種々の理由でただちに使用しなかつた場合でも翌年あるいは翌々年に使用できることであり、購買の労力や経済的負担を緩和するものである。また流通過程に在座となつてゐる農薬については輸送経費の大巾な低減となり、生産者から見れば改造費用及び包装材料費の低減となる。

従つてメタンアルソン酸鉄塩とカーバメート系化合物との混合粉剤及び粉粒剤の有効年限を延長するには、カーバメート系化合物の安定性を一層高める必要がある。粉剤又は粉粒剤中での農薬有効成分の分解は、増量剤として使用する鉱物質微粉末表面との物理化学的相互作用により発現するものと考えられる。

従来、カーバメート系化合物の安定剤としては、リン酸またはピロリン酸（特公昭45-6560

号明細書）が知られている程度である。また、鉄塩を農薬の安定剤として使用する提案は、プラスチックの紫外線安定性向上（特公昭36-9997号明細書）、オリマイシンの太陽光線及び紫外線安定性向上（特公昭41-1876号明細書）に見られ、殺菌殺菌剤として使用する提案は、有機ヒ素化合物（特公昭36-7050、昭38-8350、昭38-9900号明細書）カドミウム塩（特公昭39-28562号明細書）やシクロヘキシイミド（特公昭37-1749号明細書）を始めとする多数の抗生物質について見られているが、この鉄塩の添加が農薬殺菌効果を示す原理は現在でも明らかではない。本発明者の推察では有効成分が鉄と何らかの結合をし、水不溶性又は難溶性の塩を形成するか、又は有効成分の生体内代謝分解に鉄が有利に作用するものと思われる。

粉剤又は粉粒剤中のカーバメート系化合物の分解がメタンアルソン酸鉄塩を加えることによつて、より促進される理由は定かではないが、

メタンアルソン酸鉄塩に含まれる不純物、又は分解生成物が関与しているものと推測される。本発明者はこれらの観点に立つて研究した結果、鉄塩がカーバメート系化合物の安定性向上に有効であることを見出したものである。

すなわち、本発明の粉状農薬組成物はメタンアルソン酸鉄塩、カーバメート系化合物及び鉄塩に増量剤、補助剤を加え粉剤又は粉粒剤としてなる。

本発明に係る代表的なカーバメート系化合物を例示すれば下記のもの挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

1-ナフチル-N-メチルカーバメート
(NAC)

3,4-キシリル-N-メチルカーバメート
(MPMC)

3,5-キシリル-N-メチルカーバメート
(XMC)

2-イソプロポキシフェニル-N-メチルカーバメート
(PHC)

3-トリル-N-メチルカーバメート
(MTMC)

3-クメニル-N-メチルカーバメート
(MIPC)

2-secブチルフエニル-N-メチルカーバメート
(BPMC)

本発明に使用する鉄塩としては、リン酸第1鉄、リン酸第2鉄、ピロリン酸鉄、次亜リン酸鉄、硫酸第1鉄、硫酸第2鉄、亜硫酸鉄、炭酸第1鉄等の無機塩、シュウ酸第2鉄、酢酸鉄、クエン酸アンモニウム塩等の有機塩が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。この鉄塩は農薬粉剤又は粉粒剤に使用するものであるので、吸湿性が強く、潮解性のものは好ましくない。これらの鉄塩の使用量は、農薬有効成分の安定性、鉱物質微粉末の性質を考慮して0.5から5%の範囲で適宜使用される。添加量が0.5%以下では有効成分であるカーバメート系化合物の安定効果が不十分であり、5%以上では同様に安定効果が劣ると共に粉体物

性に悪影響を及ぼすことになり好ましくない。

次に本発明の粉状農薬組成物の製造するが、安定剤である鉄塩の配合方法は特に制限されるものでなく一般的な添加剤と同様に取扱つてよい。粉剤は有効成分であるメタンアルソン酸鉄塩、カーバメート系化合物、必要により補助剤を加え、鉱物質微粉末と共に粉砕混合して製造される。あらかじめ濃厚粉末を作る工程を経る場合にはこれに添加してもよい。粉粒剤は使用する鉱物質微粒状担体に液状カーバメート系化合物又は(及び)エチレングリコール等のバインダーを加えて混合した後、粉末状メタンアルソン酸鉄塩、及び粉末状鉄塩、更に必要によりホホワイトカーボンを加えて、混合して製造することができる。また他の物質に粉末状カーバメート剤を添加する方法でもよい。粉粒剤の別の製造法としては、メタンアルソン酸鉄塩、カーバメート系化合物、鉄塩、CMC、PVA等のバインダー、鉱物質微粉末等を水と共に練込み、適当なる押出し造粒機で、造粒した後乾燥し、

破砕、篩分して得ることもできる。また水をさらに加えてスラリーとなし、これをスプレー乾燥して得ることもできる。

これらに使用する鉱物質微粉末としては、タルク、クレー、カオリン、珪藻土、ペントナイト、風化花崗岩、シラス、炭酸カルシウム等が挙げられる。鉱物質微粒状担体としては珪砂、炭酸カルシウム、クレー、カオリン等が上げられるが、粒径は65～250メツシユの範囲が一般に使用される。

なお、本安定剤は従来農薬粉剤又は粉粒剤の安定剤として用いられているPAP等のリン酸エステル、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸、トール油脂肪酸等の油脂類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の界面活性剤類等と併用することができる。また農薬粉剤に用いられるカゼイン、アラビアゴム、PVA、CMC等の固着剤、付着剤等の他

の添加剤との併用も可能であり、何ら妨げるものではない。

本発明はメタンアルソン酸鉄塩及びカーバメート系化合物を含み、さらに第3の農薬有効成分、例えば有機塩素剤、有機リン剤等を混合した、いわゆる3種あるいは4種混合剤等にも適用できることはいうまでもない。

本発明の粉状農薬組成物は、その粉剤又は粉粒剤製剤中でカーバメート系化合物が分解されず長期間安定に保たれている。

次に試験例を挙げて説明する。

試験例1. (MTMCの安全性試験)

各種の粉剤を7号褐色瓶に入れ、40℃の恒温器に静置した。30日後及び恒温器に入れる前のMTMC含量をFID付ガスクロマトグラフで分析し、分解率を求めた。結果を表1に示す。

供試農剤

- 瓶1～瓶5 実施例1の安定剤の添加量をクレーで補正したもの
- 瓶6～瓶9 実施例4の安定剤の添加量をクレーで補正したもの
- 瓶10～瓶11 実施例1の安定剤を所定の安定剤とし、その添加量をクレーで補正したもの
- 瓶12 実施例1の安定剤全量をクレーに代えたもの

表 1

瓶	安定剤	添加量 (%)	入室前 分析値 (%)	40℃ 30日後 分析値(%)	分解率 (%)	備考
1	硫酸第1族	5	2.03	1.95	3.94	本発明
2	"	3	1.99	1.97	1.01	"
3	"	1	2.04	1.98	2.94	"
4	"	0.5	2.00	1.91	4.50	"
5	"	0.3	1.98	1.79	9.60	比較例
6	シュウ酸第2族	5	1.98	1.88	5.05	本発明
7	"	3	2.03	1.97	2.96	"
8	"	1	2.04	1.96	3.92	"
9	"	0.5	1.99	1.87	6.03	"
10	硫酸第2族	5	2.00	1.98	1.00	"
11	リン酸第2族	5	2.03	1.95	3.94	"
12	無添加	—	1.99	1.79	10.05	

なお分解率は次式により計算した。

$$\text{分解率}(\%) = \frac{\text{入室前の分析値} - 30日後の分析値}{\text{入室前の分析値}} \times 100$$

表 2

瓶	安定剤	添加量 (%)	入室前 分析値 (%)	40℃ 30日後 分析値(%)	分解率 (%)	備考
1	シュウ酸第2族 PAP	2 0.3	1.51	1.45	3.97	本発明
2	シュウ酸第2族 PAP	0.5 0.3	1.53	1.45	5.23	"
3	硫酸第2族 PAP	3 0.3	1.48	1.48	0	"
4	硫酸第1族 PAP	1 0.3	1.50	1.48	1.33	"
5	リン酸第1族 PAP	2 0.3	1.51	1.42	5.96	"
6	炭酸第1族 PAP	2 0.3	1.49	1.47	1.34	"
7	シュウ酸第2族	2	1.49	1.40	6.04	"
8	硫酸第2族	2	1.52	1.51	0.66	"
9	リン酸第1族	2	1.53	1.41	7.84	"
10	炭酸第1族	2	1.52	1.43	5.92	"
11	無添加	—	1.49	1.30	12.75	

試験例2 (N A Oの安定性試験)

各種粉粒剤を7号褐色瓶に入れ、40℃の恒温器に設置した。30日後、及び恒温器に入れる前のN A O含量をF I D付ガスクロマトグラフィーで分析し、分解率を求めた。結果を表2に示す。

供試薬剤

瓶1～瓶6 実施例2の安定剤を所定の安定剤とし、その添加量をクレーでもつて補正したもの

瓶7～瓶10 実施例5の安定剤を所定の安定剤とし、その添加量をクレーでもつて補正したもの

瓶11 実施例5の安定剤全量をクレーに代えたもの

試験例3 (B P M Oの安定性試験)

各種粉粒剤を7号褐色瓶に入れ、50℃の恒温器に設置した。15日後及び恒温器に入れる前のB P M O含量をF I D付ガスクロマトグラフィーで分析し、分解率を求めた。結果を表3に示す。

供試薬剤

瓶1～瓶10 実施例3の安定剤を所定の安定剤とし、その添加量を珪砂でもつて補正したもの

瓶11 実施例3の安定剤全量を珪砂に代えたもの

表 3

試	安定剤	添加量 (%)	入室前 分析値 (%)	500 15日後 分析値(%)	分解率 (%)	備考
1	リン酸第2鉄	7	2.03	1.85	8.87	比較例
2	"	5	2.01	1.94	3.48	本発明
3	"	3	1.99	1.95	2.01	"
4	"	1	1.99	1.93	3.02	"
5	"	0.5	2.00	1.90	7.00	"
6	"	0.3	2.01	1.81	9.95	比較例
7	酢酸第1鉄	2	1.98	1.91	3.54	本発明
8	リン酸第2鉄	1	2.01	1.99	1.00	"
9	"	0.5	2.03	1.94	4.43	"
10	硫酸第1鉄	2	2.02	2.00	0.99	"
11	無添加	—	2.00	1.82	9.00	

次に実施例を挙げる。

実施例1 (粉 剤)

メタンアルソン酸鉄塩(工業品、純度37.1%) 1.1部、
MTMC(工業品、純度97%) 2.2部、
硫酸第1鉄 5部、
鉱物質微粉末(クレ-) 91.7部、
を粉碎、混合して粉剤を得た。

実施例2 (粉 剤)

メタンアルソン酸鉄塩(工業品、純度36.4%) 1.1部、
NAC(工業品、純度99%) 1.5部、
PAP[日本化学工業株式会社] 0.3部、
シュウ酸第2鉄 2部、
鉱物質微粉末(クレ-) 15.1部、
を混合し、ジェットマイザーで粉碎し、澱粉を得た。これに前記クレ- 80部を混合し、粉剤を得た。

実施例3 (粉粒剤)

硅砂(65~250メッシュ) 93.5部、
ポリエチレングリコール 1部、
BPMC(工業品、純度95%) 2.1部、
の混合液を加えて混合し、これに微粉碎したリン酸第2鉄1部、メタンアルソン酸鉄塩(工業品、純度36.4%) 1.1部、カープレックスφ80[塩野義製薬株式会社] 1.3部を加えて混合し、粉粒剤を得た。

実施例4 (粉 剤)

メタンアルソン酸鉄塩(工業品、純度37.1%) 1.1部、
MTMC(工業品、純度97%) 2.2部、
シュウ酸第2鉄 0.5部、
鉱物質微粉末(クレ-) 96.2部、
を粉碎混合して粉剤を得た。

実施例5 (粉 剤)

メタンアルソン酸鉄塩(工業品、純度36.4%) 1.1部、

NAC(工業品、純度99%) 1.5部、
硫酸第2鉄 2部、
鉱物質微粉末(クレ-) 15.4部、
を混合し、ジェットマイザーで粉碎し、澱粉を得た。これに前記クレ- 80部を混合し粉剤を得た。

特許出願人

クミアイ化学工業株式会社

取締役社長 菊 池 浦 治